PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/03080
C07F 17/00	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. Januar 1997 (30.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Juli 1996 (BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
(30) Prioritätsdaten: 195 25 178.4 11. Juli 1995 (11.07.95) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): B.		Veröffentlicht DE Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen K- eintreffen.
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludv (DE).		
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FISCHER, David Raiffeisenstrasse 12, D-67161 Gönnheim (DE). HAUSER, Franz [DE/DE]; Salinenstrasse 103, Bad Dürkheim (DE). KERTH, Jürgen [DE/DE]; heimer Strasse 15, D-67316 Carlsberg (DE). SCH- Günther [DE/DE]; Friedrich-Pietzsch-Strasse 67159 Friedelsheim (DE). BRINTZINGER, Hans [CH/CH]; Unterdorfstrasse 17, CH-8274 Tae (CH). SCHMIDT, Katrin [DE/DE]; Buecklestrass D-78467 Konstanz (DE).	D-6709; Watter HWEIEI 14, Ins-Herbe	G- 98 n- R, O- ent
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLS D-67056 Ludwigshafen (DE).	CHAF	r,

- (54) Title: PROCESS FOR CONVERTING THE ACHIRAL MESO FORM OF AN ANSA-METALLOCENE COMPLEX INTO THE CHIRAL RACEMIC FORM
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR UMWANDLUNG ACHIRALEN MESO-FORM **EINES** ANSA-METALLOCENKOMPLEXES IN DIE CHIRALE RAC.-FORM

(57) Abstract

The invention concerns a process for converting the achiral meso form of an ansa-metallocene complex into the chiral racemic form, the conversion being carried out photochemically in the presence of a chiral auxiliary reagent.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Umwandlung der achiralen meso-Form eines ansa-Metallocenkomplexes in die chirale rac.-Form, wobei die Umwandlung photochemisch in Anwesenheit eines chiralen Hilfsreagens erfolgt.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

			we the west at the	MX	Mexiko
AM	Armenica	GB	Vereinigtes Königreich		
AT	Österreich	GE	Georgien	NB	Niger
AÜ	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neusceland
BF	Burkina Paso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	П	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumānien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenies
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
cz	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Мовасо	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldan	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Prankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi :	•••	

WO 97/03080 PCT/EP96/02868

Verfahren zur Umwandlung der achiralen meso-Form eines ansa-Metallocenkomplexes in die chirale rac.-Form

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung der achiralen meso-Form eines ansa-Metallocenkomplexes in die chirale rac.-Form.

10

Chirale ansa-Metallocenkomplexe von Metallen der IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente haben in den letzten Jahren großes Interesse als leistungsfähige Katalysatoren für die stereospezifische Olefinpolymerisation gefunden, wie in der

15 EP-A 444 474, der EP-A 519 237 und in der EP-A 576 970 beschrieben. Mit ihrer Hilfe gelingt die Herstellung chemisch einheitlicher Polyolefine hoher Isotaktizität. Allerdings fallen bei der Synthese solcher Metallocenkomplexe gewöhnlich beträchtliche Mengen der achiralen meso-Verbindung an, wodurch die Ausbeute an chiralen Metallocenkomplexen deutlich verringert wird. Da diese meso-Formen im allgemeinen die nichtstereospezifische 1-Olefinpolymerisation katalysieren, müssen sie abgetrennt werden, bevor das Racemat des Metallocenkomplexes als Polymerisationskatalysator verwendet werden kann (EP-A 485 823).

25

In der Vergangenheit hat es mehrere Versuche gegeben, das rac./
meso-Diastereomerenverhältnis bei der ansa-Metallocensynthese zu
verbessern, oder zumindest die Abtrennung der meso-Verbindung
einzusparen. Durch die Einführung eines α-ständigen Alkylsub30 stituenten in den Cyclopentadienylring konnte das rac./mesoVerhältnis deutlich über 1.0 erhöht werden, wie in Brintzinger et
al, Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), S. 359-370,
beschrieben. Nachteilig hierbei ist, daß die Gestaltungsfreiheit
der Liganden deutlich eingeschränkt wird. Hinzu kommt, daß trotz
35 der verbesserten Ausbeute an racemischen Diastereomer immer noch
beträchtliche Anteile (33 - 15 %) des meso-Komplexes gebildet
werden.

Besser Ausbeuten des racemischen Diastereomeren konnten durch Um40 setzung von Zr(NMe₂)₄ mit 1,2-Bisindenylethan erzielt werden, wie in Jordan et al., Organometallics, 14 (1995), S. 5 - 7, beschrieben. Nachteilig ist die große Empfindlichkeit und der hohe Preis des eingesetzten Tetrakis(dimethylamido)zirkon. Daneben sind diastereoselektive Synthesen chiraler ansa-Metallocene nur für sehr wenige, spezielle Ligandensysteme bekannt, die beispiels-

weise in Brintzinger et al., Organometallics 11, S. 3600-3607

(1992); S. Buchwald et al., Organometallics 13 (10), S. 3892 - 3840 (1994) und in der US-A 5,302,733 beschrieben sind.

In einigen Fällen konnte die Ausbeute an Racemat durch photoche5 mische Umwandlung der unerwünschten meso-Form in die rac.-Form
erhöht werden, wie in S. Collins et al., Journal of Organometallic Chemistry 342, S. 21 - 29 (1988) beschrieben. Allerdings
wird auch hierbei die rac.-Form nur im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem meso-Diastereomer erhalten. Eine quantitative
10 Isomerisierung zur rac.-Form gelingt auf diesem Wege nicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur quantitativen Umwandlung der unerwünschten meso-Form eines ansa-Metallocenkomplexes in die gewünschte rac.-Form zur Verfü-15 gung zu stellen, wobei diese Umwandlung verfahrenstechnisch einfach und kostengünstig sein sollte.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Umwandlung der achiralen mesoForm eines ansa-Metallocenkomplexes in die chirale rac.-Form ge20 funden, wobei die Umwandlung photochemisch in Anwesenheit eines chiralen Hilfsreagens erfolgt.

Die Begriffe "meso"- und "rac.-Form" in Verbindung mit ansa-Metallocenkomplexen sind bekannt und beispielsweise in 25 Brintzinger et al., Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), S. 359 - 370 beschrieben.

Als ansa-Metallocenkomplexe, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, eignen sich besonders solche, 30 der allgemeinen Formel I

in der die Substituenten und Indices folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

5 X

Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder -OR 10 ,

wobei R¹⁰

 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

R¹ bis R⁸

Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5 - bis
7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls
auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis
C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen
können, oder Si(R¹¹)₃ mit

20

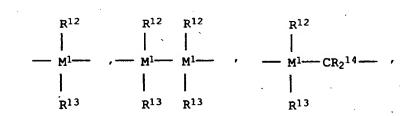
 R^{11}

R9

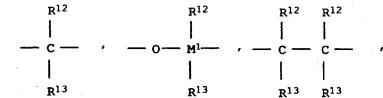
15

 C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

25



30



35

 $= BR^{12}, = AlR^{12}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, =$ $SO_2, = NR^{12}, = CO, = PR^{12} \text{ oder } = P(O)R^{12} \text{ ist, wo-bei } R^{12}, R^{13} \text{ und } R^{14}$

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine

 C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder R^{12} und R^{13} oder R^{12} und R^{14} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

5

 M^1

Silicium, Germanium oder Zinn ist.

Besonders geeignet sind ansa-Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel I, in der

10

M

für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,

X

Chlor oder C₁- bis C₆-Alkyl bedeutet,

15 R1 bis R8

Wasserstoff, C_1 - bis C_6 -Alkyl, C_1 - bis C_{12} -Aryl oder wobei zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15, insbesondere 8 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen

20 und M1

Silicum bedeutet.

Bevorzugt sind ansa-Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel I, die in 2-Position an den Cyclopentadienyl-Ringen substituiert sind, d.h., daß R⁴ und R⁷ in der allgemeinen Formel I von Wasser25 stoff verschieden sind und insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl oder Phenyl stehen.

Weiterhin sind solche ansa-Metallocenkomplexe bevorzugt, die silylverbrückt sind, d. h. daß M^1 für Silicium steht.

30

Beispiele für besonders geeignete ansa-Metallocenkomplexe sind u.a.:

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-methyl-1-cyclopenta-35 dienyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

- 40 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-butyl-1-cyclopenta-dienyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-ipropyl-1-cyclopenta-dienyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-ibutyl-1-cyclopenta-
- 45 dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-tbutyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-methyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-propyl-1-cyclopenta-
- 10 dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ipropyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4-lbutyl-1-cyclopenta-dienyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4-lbutyl-1-cyclopenta-dienyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-
- 20 dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-ethyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-propyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-butyl-1-cyclopenta-
- 30 dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-ipropyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-ibutyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-tbutyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-phenyl-1-cyclopenta-
- 40 dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-methyl-1-cyclopenta dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-ethyl-1-cyclopenta dienyl)zirkoniumdichlorid
- **45** Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-ipropyl-1-cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid 5 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-ibutyl-1-cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-10 dienyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-1propyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid 15 Dimethylsilandiylbis (2-ipropyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-ipropyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-1propyl-4-butyl-1-cyclopenta-20 dienyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-4-ipropyl-1-cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-ipropyl-4-ibutyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid 25 Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid ${\tt Dimethylsilandiylbis}~(2^{-i}{\tt propyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-}$ dienyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-4-phenyl-1-cyclopenta-30 dienyl) zirkonium dichlorid Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-tbutyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid 35 Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-tpropyl-1-cyclopenta-40 dienyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-ibutyl-1-cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-tbutyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-

dienyl)zirkoniumdichlorid

PCT/EP96/02868

Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-phenyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-methyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-ethyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-propyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-butyl-1-cyclopenta-
- 10 dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-ipropyl-1-cyclopenta dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-ibutyl-1-cyclopenta dienyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-tbutyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-phenyl-1-cyclopenta-
- 20 dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-propyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-butyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-1propyl-1-cyclopenta-
- 30 dienyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-ibutyl-1-cyclopenta-dienyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-ibutyl-1-cyclopenta-dienyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-phenyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 40 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-propyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-butyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis (2-trimethylsilyl-1-indenyl) zirkonium-dichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-phenyl-1-indenyl) zirkoniumdichlorid

Я

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4,5,6,7-tetra-hydro-1-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4,5,6,7-tetra-hydro-1-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis (2-propyl-4,5,6,7-tetra-

- 5 Dimethylsilandiylbis (2-propyl-4,5,6,7-tetra-hydro-1-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4,5,6,7-tetra-hydro-1-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-1propyl-4,5,6,7-tetra-
- 10 hydro-1-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-tbutyl-4,5,6,7-tetra hydro-1-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-trimethylsilyl-4,5,6,7-tetra hydro-1-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis (2-phenyl-4,5,6,7-tetra-hydro-1-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4,7-dimethyl-1-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4,7-dimethyl-1-indenyl) zirkonium-
- 20 dichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4,7-dimethyl-1-indenyl)zirkonium dichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4,7-dimethyl-1-indenyl)zirkonium dichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis (2-ipropyl-4,7-dimethyl-1-indenyl) zirkonium-dichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-tbutyl-4,7-dimethyl-1-indenyl) zirkonium-dichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-trimethyl-
- 30 silyl-4,7-dimethyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4,7-dimethyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-di-ipropyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4,6-di-1propyl-1-indenyl) zirkonium-dichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-propyl-4,6-di-1propyl-1-indenyl) zirkonium-dichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4,6-di-1propyl-1-indenyl) zirkonium-
- dichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-1propyl-4,6-di-1propyl-1-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis (2-tbutyl-4,6-di-1propyl-1-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-trimethyl-silyl-4,6-di-1propyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4,6-di-1propyl-1-indenyl)zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-1-benzindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-1-benzindenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-1-benzindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-butyl-1-benzindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-lpropyl-1-benzindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-1-benzindenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-1-benzindenyl)zirkonium-
- 10 dichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-phenyl-1-benzindenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkonium-

15 dichlorid

dichlorid

dichlorid

20 Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkonium-dichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkonium-

Dimethylsilandiylbis(2-trimethyl-

- 25 silyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthyl-1-indenyl)zirkonium-
- 30 Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4-naphthyl-1-indenyl) zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-naphthyl-1-indenyl)zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-naphthyl-1-indenyl)zirkonium-

35 dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-4-naphthyl-1-indenyl)zirkonium-dichlorid

40 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-naphthyl-1-indenyl)zir-koniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-naphthyl-1-indenyl)zirkonium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl)tita-

45 niumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid

WO 97/03080

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid

10

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-1propyl-1-cyclopentadienyl) titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-1butyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl) tita-

- 10 niumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)tita-
- 20 niumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-1propyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-1butyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-
- 30 dienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-propyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl) titaniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)tita-
- 40 niumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-1propyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-propyl-4-1butyl-1-cyclopentadienyl) titaniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)tita-niumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl) titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)tita-
- 10 niumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-1propyl-1-cyclopentadienyl)tita-niumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4-1butyl-1-cyclopentadienyl) titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-
- 20 dienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)tita-niumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-1propyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl)tita-niumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)tita-niumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)tita-niumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-1propyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)tita-
- 30 niumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis $(2^{-i}propyl-4^{-i}propyl-1-cyclopentadienyl)$ titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-1propyl-4-1butyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
- **35** Dimethylsilandiylbis(2-1propyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-ipropyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)tita-
- 40 niumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis $(2^{-t}butyl-4+methyl-1-cyclopentadienyl)$ titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-tbutyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)titanium-dichlorid
- **45** Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)tita-niumdichlorid

WO 97/03080

Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-1propyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis (2-tbutyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-
- 10 dienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-propyl-1-cyclopenta dienyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-butyl-1-cyclopenta-
- 20 dienyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-ipropyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-ibutyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-phenyl-1-cyclopenta-
- 30 dienyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-ipropyl-1-cyclopentadienyl)tita-
- 40 niumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-phenyl-4-1butyl-1-cyclopentadienyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopentadienyl)titaniumdichlorid

WO 97/03080 PCT/EP96/02868

Dimethylsilandiylbis (2-phenyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl) tita-niumdichlorid

- Dimethylsilandiylbis (2-methyl-1-indenyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-1-indenyl) titaniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis (2-propyl-1-indenyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-butyl-1-indenyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-ipropyl-1-indenyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-tbutyl-1-indenyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-trimethylsilyl-1-indenyl) titaniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis (2-phenyl-1-indenyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titaniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titaniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titaniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis(2-1propyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)tita-20 niumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)tita-niumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)titaniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)tita-niumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4,7-dimethyl-1-indenyl)titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,7-dimethyl-1-indenyl)titanium-
- 30 dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-propyl-4, 7-dimethyl-1-indenyl)titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4,7-dimethyl-1-indenyl) titanium-dichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis (2-1propyl-4,7-dimethyl-1-indenyl) titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-tbutyl-4, 7-dimethyl-1-indenyl) titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-trimethylsilyl-4,7-dimethyl-1-indenyl)ti-
- 40 taniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-phenyl-4, 7-dimethyl-1-indenyl) titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4, 6-di-1propyl-1-indenyl) titanium-dichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4,6-di-1propyl-1-indenyl) titanium-dichlorid

- Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4,6-di-ipropyl-1-indenyl)titanium-dichlorid
- Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4,6-di-ipropyl-1-indenyl)titanium-idichlorid
- 5 Dimethylsilandiylbis (2-ipropyl-4,6-di-ipropyl-1-indenyl)titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4,6-di-ipropyl-1-indenyl)titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4,6-di-ipropyl-1-indenyl)ti-
- 10 taniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4,6-di-ipropyl-1-indenyl)titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-methyl-1-benzindenyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-1-benzindenyl) titaniumdichlorid
- Dimethylsilandiylbis (2-propyl-1-benzindenyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-butyl-1-benzindenyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-ipropyl-1-benzindenyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-tbutyl-1-benzindenyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-trimethylsilyl-1-benzindenyl) titanium-
- 20 dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-phenyl-1-benzindenyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)titaniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-phenyl-1-indenyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4-phenyl-1-indenyl) titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-ipropyl-4-phenyl-1-indenyl) titaniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-phenyl-1-indenyl)titaniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-phenyl-1-indenyl)titaniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-phenyl-1-indenyl)titaniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-naphthyl-1-indenyl)titanium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4-naphthyl-1-indenyl) titaniumdichlo-rid
 - Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-naphthyl-1-indenyl)titanium-
- 40 dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4-naphthyl-1-indenyl) titaniumdichlo-rid
 - Dimethylsilandiylbis (2-1propyl-4-naphthyl-1-indenyl) titaniumdichorid
- **45** Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-naphthyl-1-indenyl)titaniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-naphthyl-1-indenyl)titanium-dichlorid

5 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-propyl-1-cyclopenta-

10 dienyl)hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-ipropyl-1-cyclopentadienyl) hafniumdichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-ibutyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-

20 dienyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl) hafniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl) hafnium-

30 dichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4-ipropyl-1-cyclopentadienyl) hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-ibutyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

35 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-

40 dichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-propyl-4-methyl-1-cyclopenta-dienyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-propyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl) hafnium-dichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-propyl-1-cyclopenta-dienyl)hafniumdichlorid

WO 97/03080 PCT/EP96/02868

16

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-1propyl-1-cyclopenta-dienyl)hafniumdichlorid

5 Dimethylsilandiylbis (2-propyl-4-1butyl-1-cyclopentadienyl) hafnium-dichlorid

 $\label{lem:distance} \begin{tabular}{ll} Dimethyl silandiylb is (2-propyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl) hafnium-dichlorid \\ \end{tabular}$

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-

10 dienyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-propyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl) hafnium-dichlorid

15 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl) hafnium-

20 dichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4-ibutyl-1-cyclopentadienyl) hafnium-dichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopentadienyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-

30 dichlorid

Dimethylsilandiylbis $(2^{-i}propyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl)$ hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-1propyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl) hafnium-dichlorid

 $\textbf{35} \ \, \textbf{Dimethylsilandiylbis} \, \textbf{(2--1propyl-4-propyl-1-cyclopenta--} \\$

dienyl) hafniumdichlorid

 $\label{lem:distance} \begin{tabular}{ll} Dimethyl silandiylb is (2-ipropyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl) hafnium-dichlorid \\ \end{tabular}$

Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-4-ipropyl-1-cyclopenta-

40 dienyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-1propyl-4-1butyl-1-cyclopentadienyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis $(2^{-1}propyl-4^{-t}butyl-1-cyclopentadienyl)$ hafniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopenta-dienyl)hafniumdichlorid

 $\label{lem:propyl-4-phenyl-1-cyclopenta-dienyl} Dimethylsilandiylbis (2-{}^t butyl-4-methyl-1-cyclopentadienyl) hafnium-dienyl) hafnium-dienyl hafnium$

5 Dimethylsilandiylbis (2-tbutyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl) hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-propyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-

10 dichlorid

dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-ipropyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdichlorid

 $\label{lem:distance} \begin{tabular}{ll} Dimethyl silandiylb is (2-tbutyl-4-tbutyl-1-cyclopenta dienyl) hafnium-dichlorid \\ \end{tabular}$

15 Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-

20 dichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-methyl-1-cyclopenta-dienyl)hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-propyl-1-cyclopenta-dienyl)hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-ipropyl-1-cyclopenta-

30 dienyl)hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-trimethylsilyl- 4^{-1} butyl-1-cyclopentadienyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdichlorid

35 Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-trimethylsilyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-methyl-1-cyclopenta-

40 dienyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-ethyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-phenyl-4-propyl-1-cyclopenta-dienyl) hafniumdichlorid

45 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-butyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdichlorid WO 97/03080 PCT/EP96/02868

18

Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-ipropyl-1-cyclopenta-dienyl)hafniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-ibutyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

- 5 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-tbutyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-dichlorid

 - Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-phenyl-1-cyclopenta-
- 10 dienyl)hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-methyl-1-indenyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-indenyl)hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-propyl-1-indenyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-butyl-1-indenyl) hafniumdichlorid

- 15 Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-1-indenyl)hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-1-indenyl)hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-1-indenyl)hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-1-indenyl)hafniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetra-
- 20 hydro-1-indenyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5,6,7-tetra-

hydro-1-indenyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4,5,6,7-tetra-

hydro-1-indenyl) hafniumdichlorid

25 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4,5,6,7-tetra-

hydro-1-indenyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-4,5,6,7-tetra-

hydro-1-indenyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4,5,6,7-tetra-

- 30 hydro-1-indenyl) hafniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4,5,6,7-tetra-

hydro-l-indenyl) hafniumdichlorid

Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4,5,6,7-tetra-

hydro-1-indenyl) hafniumdichlorid

- 35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,7-dimethyl-1-indenyl)hafnium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4,7-dimethyl-1-indenyl) hafnium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4,7-dimethyl-1-indenyl)hafnium-
- 40 dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4,7-dimethyl-1-indenyl) hafnium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-ipropyl-4,7-dimethyl-1-indenyl) hafnium-dichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4,7-dimethyl-1-indenyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis (2-trimethyl-silyl-4,7-dimethyl-l-indenyl) hafniumdichlorid
Dimethylsilandiylbis (2-phenyl-4,7-dimethyl-l-indenyl) hafniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4,6-di-ipropyl-1-indenyl) hafnium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4,6-di- $^{\rm i}$ propyl-1-indenyl) hafnium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4,6-di-ipropyl-1-indenyl)hafnium-
- 10 dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4,6-di-ipropyl-1-indenyl) hafnium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis $(2^{-1}propyl-4,6-di^{-1}propyl-1-indenyl)$ hafnium-dichlorid
- 15 Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4,6-di-1propyl-1-indenyl)hafnium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-trimethyl-
 - silyl-4,6-di-ipropyl-1-indenyl)hafniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-phenyl-4, 6-di-1propyl-1-indenyl) hafnium-
- 20 dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-methyl-1-benzindenyl) hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-1-benzindenyl) hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-propyl-1-benzindenyl) hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-butyl-1-benzindenyl) hafniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-1-benzindenyl)hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-1-benzindenyl)hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-1-benzindenyl)hafniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-1-benzindenyl)hafniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiylbis (2-methyl-4-phenyl-1-indenyl) hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl) hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-propyl-4-phenyl-1-indenyl) hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4-phenyl-1-indenyl) hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis (2-ipropyl-4-phenyl-1-indenyl) hafniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiylbis(2-tbutyl-4-phenyl-1-indenyl)hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilyl-4-phenyl-1-indenyl)hafniumdichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-phenyl-1-indenyl)hafniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthyl-1-indenyl)hafnium-
- 40 dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthyl-1-indenyl)hafnium-dichlorid
 - Dimethylsilandiylbis (2-propyl-4-naphthyl-1-indenyl) hafnium-dichlorid
- 45 Dimethylsilandiylbis (2-butyl-4-naphthyl-1-indenyl) hafnium-dichlorid

WO 97/03080 PCT/EP96/02868

20

Dimethylsilandiylbis(2-ipropyl-4-naphthyl-1-indenyl)hafnium-dichlorid

Dimethylsilandiylbis $(2^{-t}butyl-4-naphthyl-1-indenyl)$ hafniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiylbis(2-trimethyl-silyl-4-naphthyl-1-indenyl)hafniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-4-naphthyl-1-indenyl)hafniumdichlorid
- 10 sowie die analogen diphenylsilylenverbrückten Komplexe.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit

- 15 Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungs-verfahren sind u.a. in Brintzinger et al., Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), S. 359 370 beschrieben.
- 20 Die nach diesen üblichen Methoden hergestellten ansa-Metallocenkomplexe werden meist in einem Verhältnis von ca. 1: 1 von rac.zu meso-Form erhalten.

Bei dem erfinderungsgemäßen Verfahren der photochemischen Umwand25 lung kann man so vorgehen, daß man das Gemisch aus rac.- und
meso-Form elektromagnetisch mit einer Wellenlänge von kleiner als
1000 nm, bevorzugt 50 bis 500 nm, beispielsweise mit einer UVLampe bestrahlt. Es hat sich als geeignet erwiesen, wenn die Bestrahlung bei Temperaturen von -80 bis *100°C über einen Zeitraum
30 von 0,01 bis 72 Stunden durchgeführt wird.

Erfindungsgemäß erfolgt die photochemische Umwandlung in Anwesenheit eines chiralen Hilfsreagens. Besonders geeignet sind chirale Hilfsreagenzien, die bifunktionell sind, insbesondere

35 Dialkoholate.

Von den Dialkoholaten sind diejenigen besonders geeignet, die sich ableiten von Dialkoholen der allgemeinen Formel II

10

in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

 R^{15} bis R^{18}

Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl,

15

R19 und R20

Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl, oder wobei R^{19} und R^{20} zusammen einen C_3 - bis C_{10} -Cycloalkylring bilden

20

oder von

25 OH OH OH OH CH CH

30

oder von

35 CH — CH

40

oder besonders bevorzugt von Binaphtholen, insbesondere von 1,1'-Bi-2-naphthol

10 Die chiralen Dialkohole sind an sich bekannt und kommerziell erhältlich. Aus diesen Dialkoholen wird dann durch einfache Umsetzung mit einer geeigneten Base wie n-Butyllithium das Dialkoholat hergestellt, welches dann als chirales Hilfsreagens eingesetzt wird. Selbstverständlich sind auch andere chirale Verbindungen
15 wie Dimercaptane oder Diamine als chirale Hilfsregenzien hier geeignet. Diese Verbindungen sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind ebenfalls an sich bekannt.

Mischungen verschiedener chiraler Hilfsreagenzien können eben-20 falls eingesetzt werden.

Das molare Verhältnis von chiralem Hilfsreagens zu dem ansa-Metallocenkomplex beträgt vorzugsweise 0,1:1 bis 10:1, insbesondere 0,5:1 bis 1,5:1.

25

Als besonders geeignet hat es sich erwiesen, wenn man in Anwesenheit eines Lösungsmittels arbeitet. Organische Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran, CH₂Cl₂, CHCl₃ und insbesondere aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, deuteriertes Benzol und Toluol werden bevorzugt eingesetzt. Es können auch Lösungsmittelgemische eingesetzt werden.

Als besonders geeignet hat sich folgendes Verfahren erwiesen:
Eine Mischung aus rac.- und meso-Form eines ansa-Metallocenkom35 plexes oder nur die meso-Form eines ansa-Metallocenkomplexes, das chirale Hilfsreagens und das Lösungsmittel werden in ein Bestrahlungsgefäß einer UV-Bestrahlungsapparatur eingefüllt, vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre. Das chirale Hilfsreagens reagiert nun während der Bestrahlung ausschließlich mit der rac.-Form des ansa-Metallocenkomplexes zu einem photoinaktiven Folgeprodukt, während die meso-Form zur rac.-Form isomerisiert. Das photoinaktive Folgeprodukt kann nun nach an sich bekannten Methoden, wie in Brintzinger et al., Journal of Organometallic Chemistry, 232 (1982), S. 233 - 247 beschrieben, durch Umsetzung mit beispielsweise Methyllithium und anschließender Rückspaltung mit gasförmiger HCl in das rac.-Dichlorid des ansa-Metallocenkomplexes überführt werden. Alternativ kann das Alkoholat auch, wie in der

JP-A 05287017 beschrieben, durch Umsetzung mit einem Metallalkyl alkyliert und in situ mit einem Kationenbildner zum polymerisationsaktiven Metalloceniumkation aktiviert werden. Bei der bevorzugten Verwendung von ansa-Metallocenkomplexen als Katalysatoren zur Herstellung von Polyolefinen kann man auch das photoinaktive Folgeprodukt (z. B. Metallocenbinaphtholat) direkt mit üblichen Cokatalysatoren, wie Alumoxanen, als aktive Katalysatorkomponente einsetzen, wie in Waymouth et al., J. Am. Chem. Soc., 112 (1990), S. 4911 - 4914 beschrieben.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren liefert eine quantitative Umwandlung der achiralen meso-Form eines ansa-Metallocenkomplexes in die chirale rac.-Form, wobei das Verfahren verfahrenstechnisch einfach und kostengünstig ist. Die chirale rac.-Form eines ansa-

15 Metallocenkomplexes findet vor allem als Katalysator für die stereospezifische Polymerisation von Olefinen Verwendung.

Beispiele

20 Die photochemische Umwandlung erfolgte durch Bestrahlung mit einer Hg-Dampflampe vom Typ Phillips HPK 125W.

Beispiel 1:

- 25 Herstellung von rac.-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-tert.bu-tyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-1,1'-bi-2-naphtholat durch Umwandlung eines rac./meso-Gemisches
- 24 mg (0,05 mmol) eines rac./meso-Gemisches (Molverhältnis 1:1)
 30 von Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-tert.butyl-1-cyclopenta-dienyl)zirkondichlorid, 21 mg (0,07 mmol) 1,1'-Bi-2-naphtholatdi-lithium und 0,4 ml C₆D₆ wurden in ein NMR-Röhrchen gefüllt, eingefroren und unter Hochvakuum abgeschmolzen. Anschließend wurde das Röhrchen an der Hg-Dampflampe befestigt und über einen Zeitraum
 35 von 24 Stunden bei einer Temperatur von 40°C bestrahlt. Die
- quantitative Umwandlung zu rac.-Dimethylsilandiylbis-(2-me-thyl-4-tert.butyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-1,1'-bi-2-naphtholat ließ sich NMR-spektroskopisch nachweisen.
- 40 $^{1}\text{H-NMR}$, Signallagen relativ zu TMS (Tetramethylsilan) in C_6D_6 :
 - 0.58 ppm (s, 6H); 0.76 ppm (s, 18H); 2.11 ppm (s, 2H); 5.59 ppm (d, 2H); 5.96 ppm (d, 2H); 6.8 7.3 und 7.7 7.82 ppm (d, 12H).

Beispiel 2:

Herstellung von rac.-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phe-nyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-1,1'-bi-2-naphtholat durch Umwand-5 lung der meso-Form

528 mg (1mmol) meso-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phe-nyl-1-cyclopentadienyl)zirkondichlorid und 328 mg (1,2mmol) 1,1'-Bi-2-naphtholatdilithium wurden in ein Bestrahlungsgefäß der 10 Hg-Dampflampe eingefüllt und in 50 ml abs. Toluol suspendiert. Die Suspension wurde durch Durchleiten eines schwachen Argonstroms durchmischt und 5 Stunden bei 30°C bestrahlt. Hierbei wurde eine rein-gelbe Lösung erhalten, in der gebildetes LiCl suspendiert war. Das LiCl wurde durch Filtration (unter Schutzgas) über Kieselgur abgetrennt und vom Filtrat wurde das Lösungsmittel abgezogen. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum blieben 690 mg rac.-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-1,1'-bi-2-naphtholat zurück [Ausbeute 93 %; 1H-NMR [C6D6]: 0.66 ppm (s, 6H), 2,07 ppm (s, 6H), 5.92/5.93 ppm (d, 2H), 6.22/6.23 ppm (d, 2H), 6.45 - 7.8 pm (m, 22H)].

Vergleichsbeispiel V1:

Umsetzung von rac./meso-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phe-25 nyl-1-cyclopentadienyl)zirkondichlorid mit 1,1'-Bi-2-naphtholatdilithium ohne Bestrahlung.

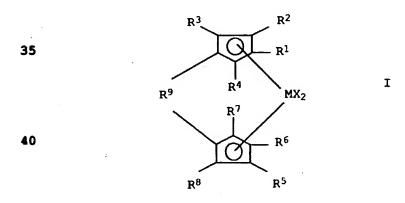
26 mg (0,05 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-cyclopentadienyl)zirkondichlorid (Molverhältnis rac./meso: 1 : 1) und 30 21 mg (0,07 mmol) 1,1'-Bi-2-naphtholatdilithium wurden in ein NMR-Röhrchen eingewogen und in 0,4 ml C₆D₆ gelöst. Nach Einfrieren der Lösung wurde das Röhrchen unter Hochvakuum abgeschmolzen und nach dem Auftauen gut durchgeschüttelt.

35 NMR-spektroskopisch ließ sich eine Reaktion der rac.-Diastereomeren mit dem Binaphtholat verfolgen, die nach 6h vollständig abgelaufen war: ¹H-NMR [C₆D₆]: 0.66 ppm (s, 6H), 2.07 ppm (s, 6H), 5.92/5.93 ppm (d, 2H), 6.22/6.23 ppm (d, 2H), 6.45 - 7.8 ppm (m, 22H). Dagegen waren die Signale des meso-Diastereomeren unverändert.

Patentansprüche

- Verfahren zur Umwandlung der achiralen meso-Form eines ansa Metallocenkomplexes in die chirale rac.-Form, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung photochemisch in Anwesenheit eines chiralen Hilfsreagens erfolgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in
 Anwesenheit eines organischen Lösungsmittels arbeitet.
 - Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die photochemische Umwandlung mit elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von kleiner als 1000 nm erfolgt.
 - 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das chirale Hilfsreagens bifunktionell ist.
- 20 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als chirales Hilfsreagens ein Dialkoholat eingesetzt wird.
- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeich net, daß als chirales Hilfsreagens das Racemat eines Binaphtholats eingesetzt wird.
 - Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ansa-Metallocenkomplexe der Formel I

30



in	der	die	Substituenten	und	Indices	folgende	Bedeutung ha-
bes	n:						

•	M	Titan,	Zirkonium,	Hafnium,	Vanadium,	Niob oder
5		Tantal,	,			

X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff,
$$C_1$$
- bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder -OR¹⁰,

wobei
$$R^{10}$$
 C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

$$R^{11}$$
 C_{1} - bis C_{10} -Alkyl, C_{6} - bis C_{15} -Aryl oder C_{3} - bis C_{10} -Cycloalkyl,

45

40 =
$$BR^{12}$$
, = AlR^{12} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO,
= SO_2 , = NR^{12} , = CO , = PR^{12} oder = $P(O)R^{12}$ ist,
wobei R^{12} , R^{13} und R^{14}

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine $C_1-C_{10}-Alkyl-$ gruppe, eine $C_1-C_{10}-Fluoralkylgruppe$, eine $C_6-C_{10}-Fluorarylgruppe$, eine $C_6-C_{10}-Arylgruppe$, eine $C_1-C_{10}-Alkoxygruppe$, eine $C_2-C_{10}-Alkoxygruppe$,

gruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder R^{12} und R^{13} oder R^{12} und R^{14} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

5

Silicium, Germanium oder Zinn ist

eingesetzt werden.

MI

10

- Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die ansa-Metallocenkomplexe in 2-Position an den Cyclopentadienyl-Ringen substituiert sind.
- 15 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als ansa-Metallocenkomplexe silylverbrückte Komplexe eingesetzt werden.

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC1, EP 96/02868

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C07F17/00		÷
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classif	ication and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum de IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classification ${\tt C07F}$	on symbols)	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the fields so	earched
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Freezootic o	ata base consulted during the international search (name of data base	e and, where practical, scarcif terms usedy	ı
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	levant passages	Relevant to claim No.
Y	JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 232, 1982, pages 233-247, XP002015340 WILD, F.R.W.P. ET AL.: "ansa-metallocene derivatives. iv. synthesis and molecular structures of chiral ansa-titanocene derivatives with bridged tetrahydroindenyl ligands" see the whole document		1-9
,	· _	·/	·
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
*Special categories of cited documents: 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. '&' document member of the same patent family			th the application but nearly underlying the claimed invention to considered to occurrent is taken alone claimed invention inventive step when the ore other such documents to a person skilled
		Date of mailing of the international se	
	actual completion of the international search October 1996	2 2.11. 96	aren report
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tz. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rinkel, L	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PC1, EP 96/02868

	·	PC1, EP 96/0	32800
C.(Continua	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	R	elevant to claim No.
Y	THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 54, 1989, pages 4154-4158, XP002015341 COLLINS, S. ET AL.: "additions of chiral allyltitanocenes to aldehydes: diastereoselective synthesis of homoallylic alcohols with a recyclable chiral transition metal reagent" see the whole document		1-9
Y	JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, vol. 342, 1988, pages 21-29, XP002015342 COLLINS, S. ET AL.: "x-ray structures of ethylenebis(tetrahydroindenyl)-titanium and -zirconium dichlorides: a revision" cited in the application see the whole document		1-9
Υ .	MAKROMOL. CHEM., RAPID COMMUN., vol. 8, 1987, pages 305-310, XP000605211 TAKEMURA, S. ET AL.: "ISOTACTIC POLYMERIZATION OF PROPENE WITH (ETA-1,1'-ETHYLENEDI-4,5,6,7-TETRAHYDROIND ENYL)ZIRCONIUM DICHLORIDE COMBINED WITH METHYLALUMINOXANE" see the whole document		1-9
Υ	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 114, 1992, pages 9300-9304, XP002015343 LEVI-MINZI, N. ET AL.: "PHOTOCHEMISTRY IN BIOLOGICAL MATRICES: ACTIVATION OF RACEMIC MIXTURES AND INTERCONVERSION OF ENANTIOMERS" see the whole document	*	1-9
			·

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PC1 / EP 96/02868

		10.7=			
A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07F17/00				
Nach der Int	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kl	assifikation und der IPK			
	RCHIERTE GEBIETE				
Recherchiert IPK 6	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C07F	le)			
Recherchiert	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebie	te fallen		
Während der	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	ame der Datenbank und evtl. verwendet	e Suchbegriffe)		
C. ALS WI	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, sowert erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.		
Υ	JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMIST Bd. 232, 1982, Seiten 233-247, XP002015340 WILD, F.R.W.P. ET AL.: "ansa-met derivatives. iv. synthesis and mo structures of chiral ansa-titanoc derivatives with bridged tetrahyd ligands" siehe das ganze Dokument	1-9			
		/			
	-				
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu schmen	Siehe Anhang Patentfamilie			
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, sber nicht als besonders bedeutsam anzuschen ist. 'E* älteres Dolument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Ammeldedatum veröffentlichtung die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer soll oder die aus einem anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Bemutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum veröffentlichung micht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden veröffentlichung, die vor dem internationalen Ammeldedatum veröffentlichung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständmis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr z					
	Abschlusses der internationalen Recherche 3.0ktober 1996	2 2, 11. 96	Commencial		
Name und	Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Rinkel, L			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PC7, _P 96/02868

		PC1, 2P 90	7 02000
C.(Fortsetza	als wesentlich angesehene unterlagen		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	menden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Υ	THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 54, 1989, Seiten 4154-4158, XP002015341 COLLINS, S. ET AL.: "additions of chiral		1-9
*	allyltitanocenes to aldehydes: diastereoselective synthesis of homoallylic alcohols with a recyclable chiral transition metal reagent" siehe das ganze Dokument		
Y	JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, Bd. 342, 1988, Seiten 21-29, XP002015342 COLLINS, S. ET AL.: "x-ray structures of ethylenebis(tetrahydroindenyl)-titanium and -zirconium dichlorides: a revision" in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument		1-9
Υ	MAKROMOL. CHEM., RAPID COMMUN., Bd. 8, 1987, Seiten 305-310, XP000605211 TAKEMURA, S. ET AL.: "ISOTACTIC POLYMERIZATION OF PROPENE WITH (ETA-1,1'-ETHYLENEDI-4,5,6,7-TETRAHYDROIND ENYL)ZIRCONIUM DICHLORIDE COMBINED WITH METHYLALUMINOXANE" siehe das ganze Dokument	,	1-9
Y	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 114, 1992, Seiten 9300-9304, XP002015343 LEVI-MINZI, N. ET AL.: "PHOTOCHEMISTRY IN BIOLOGICAL MATRICES: ACTIVATION OF RACEMIC MIXTURES AND INTERCONVERSION OF ENANTIOMERS" siehe das ganze Dokument		1-9
			*